

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-291332

(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.Cl.

C22C 23/02

(21)Application number : 08-216612

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.1996

(72)Inventor : BABA TSUYOSHI  
HONMA KENSUKE  
ICHIKAWA MASAO

(30)Priority

Priority number : 08 39244 Priority date : 27.02.1996 Priority country : JP

## (54) HEAT RESISTANT MAGNESIUM ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Mg alloy excellent in heat resisting strength and creep elongation and free from casting cracks and further an Mg alloy having excellent remaining tightening axial force under high-temp., high-load environment at the time of bolt tightening by means of die casting.

SOLUTION: This alloy contains, by weight, 4.5-10% Al, 0.1-3% Ca, 1-3% rare earth element, and 0.3-1% Mn. When the contents of Al, Ca, and rare earth element are represented by (a)wt.%, (b)wt.%, and (c)wt.%, respectively, respective contents of Al, Ca, and rare earth element satisfy the relation of inequality,  $1.66+1.33b+0.37c \leq a \leq 2.77+1.33b+0.74c$ . This alloy is suitable for die casting. Further, this alloy contains an Al-Ca compound coating dendritic or a-crystalline grains and a spherical granular Al-(rare earth element) compound crystallized in dendritic cells or a-crystalline grain boundaries. Moreover, this alloy contains, by weight, 4.5-6.0% Al, 1.2-2.2% Ca, and 1.0-3.0% rare earth element. The rare earth element is contained as misch metal.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3229954

[Date of registration] 14.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3229954号  
(P3229954)

(45)発行日 平成13年11月19日(2001. 11. 19)

(24)登録日 平成13年9月14日(2001. 9. 14)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

C 2 2 C 23/02

C 2 2 C 23/02

請求項の数6(全 18 頁)

(21)出願番号	特願平8-216612	(73)特許権者	000005328 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22)出願日	平成8年7月30日(1996. 7. 30)	(72)発明者	馬場 剛志 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式 会社本田技術研究所内
(65)公開番号	特開平9-291332	(72)発明者	本間 健介 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式 会社本田技術研究所内
(43)公開日	平成9年11月11日(1997. 11. 11)	(72)発明者	市川 政夫 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式 会社本田技術研究所内
審査請求日	平成10年6月8日(1998. 6. 8)	(74)代理人	100077805 弁理士 佐藤 辰彦 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平8-39244		
(32)優先日	平成8年2月27日(1996. 2. 27)		
(33)優先権主張国	日本(J P)	審査官	小川 武

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性マグネシウム合金

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】全量に対して、アルミニウム4. 5～8. 7重量%、カルシウム0. 1～3重量%、希土類元素1～3重量%、マンガン0. 2～1重量%を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなり、アルミニ

$$1.66 + 1.33b + 0.37c \leq a \leq 2.77 + 1.33b + 0.74c$$

... (1)

【請求項2】ダイカスト鑄造に用いることを特徴とする請求項1記載の耐熱性マグネシウム合金。

【請求項3】前記ダイカスト鑄造により得られ、合金組織中のデンドライトまたはα結晶粒を被覆するアルミニウム-カルシウム系化合物と、デンドライトセルまたはα結晶粒の粒界に晶出した球形粒子状のアルミニウム-希土類元素系化合物とを含むことを特徴とする請求項2記載の耐熱性マグネシウム合金。

ウムの含有量をa重量%、カルシウムの含有量をb重量%、希土類元素の含有量をc重量%とするとときに、アルミニウム、カルシウム及び希土類元素の含有量が、下記式(1)の関係を満たす組成を備えることを特徴とする耐熱性マグネシウム合金。

【請求項4】全量に対して、アルミニウム4. 5～6. 0重量%、カルシウム1. 2～2. 2重量%、希土類元素1. 0～3. 0重量%、マンガン0. 2～1重量%を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなる組成で、前記ダイカスト鑄造により得られることを特徴とする請求項2または請求項3記載の耐熱性マグネシウム合金。

【請求項5】全量に対して、アルミニウム4. 5～6. 0重量%、カルシウム1. 2～2. 2重量%、希土類元素1. 0～3. 0重量%、マンガン0. 2～1重量%を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなる組成で、前記ダイカスト鑄造により得られることを特徴とする請求項2または請求項3記載の耐熱性マグネシウム合金。

0重量%、カルシウム1.2～2.2重量%、希土類元素1.0～3.0重量%、マンガン0.2～1重量%、亜鉛0.5重量%以下を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなる組成で、前記ダイカスト casting により得られることを特徴とする請求項2または請求項3記載の耐熱性マグネシウム合金。

【請求項6】前記希土類元素はミッシュメタルとして含まれることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の耐熱性マグネシウム合金。れか1項記載の耐熱性マグネシウム合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば自動車用部品のような軽量化が求められる機械部品に用いられる耐熱性マグネシウム合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車の燃費向上のために、自動車用部品の軽量化が求められており、このような部品の素材としてマグネシウム合金の使用が検討されている。

【0003】従来、自動車用のマグネシウム合金として、アルミニウム9重量%、亜鉛1重量%、マンガン0.5重量%を含むMg-Al-Zn-Mn系合金(AZ91D合金)、アルミニウム6重量%、マンガン0.3重量%を含むMg-Al-Mn系合金(AM60B合金)等が知られている。しかし、前記マグネシウム合金は、いずれも120℃程度で強度が低下するので、耐熱強度が要求される用途には適さない。

【0004】前記マグネシウム合金の耐熱強度を改良するために、希土類元素を添加したMg-Al-RE(希土類元素)系合金が知られており、例えば、アルミニウム4重量%、希土類元素2重量%を含むAE42材(米国Dow Chemical社規格)が知られている。しかし、前記AE42材は、クリープ強度が十分でないので、加工された状態で耐熱強度が要求される用途には適さない。

【0005】そこで、マグネシウム合金の耐熱強度、クリープ強度等の材料特性を改良する試みが、種々提案されている。

【0006】例えば、特開平6-25790号公報には、アルミニウム2～10重量%、カルシウム1.4～10重量%を含有し、Ca/Alの比が0.7以上であって、さらにそれぞれ2重量%以下の亜鉛、マンガン、ジルコニウム及びケイ素、4重量%以下の希土類元素(例えば、イットリウム、ネオジウム、ランタン、セリウム、ミッシュメタル)から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するマグネシウム合金が開示されている。前記公報には、前記希土類元素を含有することによりマグネシウム合金の耐熱強度を向上させることができ、この効果は希土類元素をカルシウムと併用することにより、さらに向上されることが記載されている。

【0007】また、特開平7-11374号公報には、アルミニウム1.5～10重量%、希土類元素2重量%以下、カルシウム0.25～5.5重量%を含有するマグネシウム合金が開示されており、該マグネシウム合金によれば、高温クリープ強度が改良されるとしている。

【0008】また、特開平7-278717号公報には、アルミニウム1.5～10重量%、希土類元素2重量%以下、カルシウム0.2～5.5重量%を含有するマグネシウム合金が開示されており、該マグネシウム合金によれば、耐熱へたり(軸力低下率)性が改良されるとしている。

【0009】しかしながら、マグネシウム合金にカルシウムを含有させると、 casting 割れが発生しやすく、特にダイカスト casting のような冷却速度の大きな casting 法の場合に、 casting 直後の高温割れが発生しやすいとの不都合がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる不都合を解消して、耐熱強度及びクリープ伸び等の高温特性に優れていると共に、 casting 割れが生じないマグネシウム合金を提供することを目的とする。

【0011】また、本発明の目的は、ダイカスト casting 法により製造され、ボルトで締結した際に高温及び高負荷の環境下で優れた残存締結軸力を有するマグネシウム合金を提供することにもある。

【0012】

【課題を解決するための手段】冷却速度が大きな casting 法では、 casting 物が凝固する際の収縮に伴って発生する応力に対して、その温度における casting 物の強度が不足する場合に、 casting 割れが生じるものと考えられる。

【0013】マグネシウム合金の casting 組織は、通常デンドライト組織からなり、その後の加工や熱処理等により、該デンドライトの一部が $\alpha$ 結晶粒となることがある。しかし、デンドライトと $\alpha$ 結晶粒とは、見して識別が困難であり、本明細書では前記 casting 組織のマトリックスを「デンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒」、粒界を「デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界」と記載する。

【0014】マグネシウム合金に、カルシウムや希土類元素を含有させると、カルシウムや希土類元素はマグネシウム合金のマトリックス中における固溶度が小さくて殆ど固溶しないので、デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界の隙間を埋めるようなネットワーク状の共晶相として晶出し、該共晶相によりマグネシウム合金の耐熱性が向上されることが知られている。しかし、カルシウムや希土類元素を含有するマグネシウム合金は、前記共晶相が固化するまで、マトリックス(デンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒)間の強度が殆ど得られないので、前記 casting 時の応力に対する抵抗力が得られず、前記 casting 割れが生じやすくなるものと考えられる。

【0015】そこで、本発明者は、前記希土類元素を

含有するマグネシウム合金の組成について検討を重ねた結果、カルシウムや希土類元素が前記共晶相として晶出するのはマグネシウム合金の粒界（デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界）のアルミニウム量が少ないためであり、マグネシウム合金にカルシウム及び希土類元素の含有量に対して適正な量のアルミニウムを含有させることにより鑄造割れを低減できることを見出した。

【0016】本発明は前記知見に基づいてなされたものであり、本発明の耐熱性マグネシウム合金は、全量に対して、アルミニウム4.5～8.71重量%、カルシウ

$$1.66a + 1.33b + 0.37c \leq a \leq 2.77 + 1.33b + 0.74c \quad \cdots (1)$$

【0018】アルミニウムを含有するマグネシウム合金において、急冷により組織が形成される場合には、アルミニウムはマグネシウム合金のマトリックス（デンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒）中に過飽和に固溶するが、さらにアルミニウムの含有量を増加させるとアルミニウムが粒界（デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界）に排出される。前記カルシウムや希土類元素はアルミニウムとの結合性が高いので、粒界（デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界）におけるアルミニウムの量が増えると、マグネシウム合金の組織形態が変化し、前記カルシウムや希土類元素がアルミニウムを含む化合物相を生成する。前記カルシウムや希土類元素とアルミニウムとを含む化合物相は、前記デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界の隙間を埋めるようなネットワーク状の共晶相よりも高い温度で凝固するので、マグネシウム合金の鑄造物が凝固する際の収縮に伴って発生する応力に対抗する強度が得られる。

【0019】また、マグネシウム合金に含まれるアルミニウムの量を多くすることにより、鑄造型内の液相の温度が低下するので、凝固の際の温度範囲が狭くなり、マグネシウム合金の鑄造物が凝固する際の収縮に伴って発生する応力が弱くなる。

【0020】従って、前記構成のマグネシウム合金によれば、カルシウム及び希土類元素の含有量に対して前記範囲の量のアルミニウムを含有させることにより、鑄造割れを低減することができる。

【0021】一方、マグネシウム合金に含まれるアルミニウムの量が過剰になると、マグネシウム－アルミニウム化合物（ $Mg_{17}Al_{12}$ ）がマトリックス及び粒界に析出する。このような状態で該マグネシウム－アルミニウム化合物が粗大凝集を起こすと、合金組織が熱的に不安定になり、得られたマグネシウム合金の耐熱性が低下する虞れがある。

【0022】しかし、マグネシウム合金に含まれるアルミニウムの量を、カルシウム及び希土類元素の含有量に対して前記範囲の量とすることにより、粒界に排出されるアルミニウムがカルシウム及び希土類元素と結合し、前記マグネシウム－アルミニウム化合物の析出が抑制される。また、マグネシウム合金は前記範囲の量のマンガン

0.1～3重量%、希土類元素1～3重量%、マンガン0.2～1重量%を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなり、アルミニウムの含有量を $a$ 重量%、カルシウムの含有量を $b$ 重量%、希土類元素の含有量を $c$ 重量%とするときに、アルミニウム、カルシウム及び希土類元素の含有量が、下記式（1）の関係を満たす組成を備えることを特徴とする。

【0017】

【数2】

ンを含有することにより、包晶系であるマンガンにより、マグネシウム－アルミニウム化合物の析出が抑制される。

【0023】従って、前記構成のマグネシウム合金によれば、マグネシウム合金にカルシウム及び希土類元素の含有量に対して前記範囲の量のアルミニウムを含有させると共に、前記範囲のマンガンを含有させることにより、従来と同程度の耐熱性を得ることができる。

【0024】また、本発明の耐熱性マグネシウム合金は、ダイカスト鑄造に用いることを特徴とする。ダイカスト鑄造法では、冷却速度が大きい上、金型による拘束を受けるため、凝固時の収縮による応力が大きくなりやすいが、本発明の耐熱性マグネシウム合金によれば、前記のように前記応力が弱められると共に、前記応力に対抗する強度が得られるので、ダイカスト鑄造時の鑄造割れを低減することができる。

【0025】本発明者らは、本発明の耐熱性マグネシウム合金について、さらに検討を重ねた結果、本発明の耐熱性マグネシウム合金をダイカスト鑄造に用いるときに、前記範囲の組成をさらに特定の範囲とすることにより、得られた合金が特有の組織形態となり、ボルトで締結した際に高温及び高負荷の環境下で優れた残存締結軸力が得られることを見出した。

【0026】本発明は前記知見に基づいてなされたものであり、本発明の耐熱性マグネシウム合金は、ダイカスト鑄造により得られ、合金組織中のデンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒を被覆するアルミニウム－カルシウム系化合物と、デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界に晶出した球形粒子状のアルミニウム－希土類元素系化合物とを含むことを特徴とする。

【0027】本発明の耐熱性マグネシウム合金によれば、該合金に含まれるカルシウム、希土類元素、アルミニウムの組成を特定の範囲としてダイカスト鑄造することにより、生成するアルミニウム－カルシウム系化合物がデンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒の全面を被覆する。前記アルミニウム－カルシウム系化合物は高温で安定であり、デンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒の全面を被覆することにより、鑄造組織の脆弱化を防ぐことができる。

【0028】また、本発明の耐熱性マグネシウム合金によれば、前記アルミニウム－カルシウム系化合物の生成と同時に、デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界に球形粒子状のアルミニウム－希土類元素系化合物が晶出する。前記球形粒子状のアルミニウム－希土類元素系化合物が、前記デンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒を被覆するアルミニウム－カルシウム系化合物に対して、楔を打ち込んだ形になることにより、得られた合金の高温域での変形抵抗が非常に高くなる。

【0029】この結果、本発明の耐熱性マグネシウム合金によれば、ボルトで締結した際に高温及び高負荷の環境下で優れた残存締結軸力を得ることができる。

【0030】尚、前記アルミニウム－希土類元素系化合物は、実際にはカルシウムを含んでいる。しかし、前記カルシウムの含有量は少量であるので、本明細書では「アルミニウム－希土類元素系化合物」と記載する。

【0031】前記構成を有する耐熱性マグネシウム合金は、全量に対して、アルミニウム4.5～6.0重量%、カルシウム1.2～2.2重量%、希土類元素1.0～3.0重量%、マンガン0.2～1重量%を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなる組成またはアルミニウム4.5～6.0重量%、カルシウム1.2～2.2重量%、希土類元素1.0～3.0重量%、マンガン0.2～1重量%、亜鉛0.5重量%以下を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなる組成でダイカスト鋳造することにより得ることができる。

【0032】前記耐熱性マグネシウム合金は、アルミニウムを前記範囲で含むことにより、アルミニウムが希土類元素及びカルシウムと結合して金属間化合物であるアルミニウム－カルシウム系化合物を生成する。

【0033】また、前記耐熱性マグネシウム合金は、希土類元素を前記範囲で含むことにより、希土類元素が球形粒子状のアルミニウム－希土類元素系化合物を生成する。

【0034】また、前記耐熱性マグネシウム合金は、カルシウムを前記範囲で含むことにより、前記アルミニウム－希土類元素系化合物が球状化されると共に、アルミニウム－カルシウム系化合物がデンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒の全面を被覆することができる。

【0035】尚、前記耐熱性マグネシウム合金は、アルミニウム、カルシウム、希土類元素の他、亜鉛を含んでもよいが、亜鉛を含む化合物相が粒界に生成すると、残存締結軸力が低減されるので、亜鉛の含有量は亜鉛がマトリックス中に固溶できる範囲である0.5重量

%以下とする。

【0036】また、本発明の耐熱性マグネシウム合金において、前記希土類元素はミッシュメタルとして含まれることを特徴とする。前記希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの1種または2種以上を用いることができるが、前記希土類元素は単体として分離するには高価であるので、比較的安価なミッシュメタルを用いることが好ましい。ミッシュメタルは、セリウム族希土類の自然合金であり、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム等を含んでいる。

【0037】

【発明の実施の形態】次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1乃至図3は本発明の第1の実施形態のマグネシウム合金において希土類元素の含有量を一定にしたときのカルシウムの含有量に対するアルミニウムの含有量の範囲を示すグラフ、図4は鋳造割れの測定に用いるリングテスト用鋳型の断面図である。

【0038】また、図5乃至図9は本発明の第2の実施形態に従う実施例のマグネシウム合金の金属組織を示す電子顕微鏡写真及びその模写図であり、図10は本発明の第2の実施形態のマグネシウム合金をボルトで締結した際の残存締結軸力の測定方法を示す説明的断面図である。

【0039】また、図11乃至図18は比較例のマグネシウム合金の金属組織を示す電子顕微鏡写真及びその模写図である。

【0040】まず、本発明の第1の実施形態のマグネシウム合金について説明する。

【0041】本実施形態のマグネシウム合金は、全量に対して、アルミニウム4.5～10重量%、カルシウム0.1～3重量%、希土類元素としてミッシュメタル1～3重量%、マンガン0.2～1重量%を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなる。また、アルミニウムの含有量をa重量%、カルシウムの含有量をb重量%、希土類元素の含有量をc重量%とするときに、アルミニウム、カルシウム及び希土類元素の含有量が、下記式(1)の関係を満たす組成を備えている。

【0042】

【数3】

$$1.66 + 1.33b + 0.37c \leq a \leq 2.77 + 1.33b + 0.74c \quad \cdots (1)$$

【0043】前記マグネシウム合金において、アルミニウムの含有量が、4.5重量%未満または式(1)の左辺(1.66 + 1.33b + 0.37c)未満のときに

は、鋳造割れを防ぐ効果が得られず、8.71重量%を超えるかまたは式(1)の右辺(2.77 + 1.33b + 0.74c)を超えるときには、耐熱性特にクリープ

伸びが低くなる。

【0044】前記マグネシウム合金において、カルシウムの含有量が、0.1重量%未満のときには casting 割れを防ぐ効果が得られず、3重量%を超えるとときには強度及び耐熱性特にクリープ伸びが低くなる。

【0045】前記マグネシウム合金において、希土類元素の含有量が、1重量%未満のときには耐熱性特にクリープ伸びが低くなり、3重量%を超えるとときには casting 割れを防ぐ効果が得られない。

【0046】前記マグネシウム合金において、マンガン含有量が、0.2重量%未満のときには耐熱性特にクリープ伸びが低くなり、1重量%を超えるとときには強度が低くなる。

【0047】本実施形態では、前記ミッシュメタルとして、例えば、ランタン23.7重量%、セリウム58.0重量%、プラセオジウム4.7重量%、ネオジウム12.6重量%、サマリウム0.2重量%未満、鉄0.2重量%未満、カルシウム0.3重量%、マグネシウム0.1重量%未満を含むものを用いる。

【0048】本実施形態のマグネシウム合金は、特にダイカスト casting 法により製造されるミッションケース、エンジン部品のケース等の用途に適している。

【0049】

【実施例1】次に、ミッシュメタル1重量%、マンガン0.45重量%とし、アルミニウム及びカルシウムの含有量を变量して、サンプル番号1～6のマグネシウム合金を製造した。前記ミッシュメタルとして、本実施例では、ランタン23.7重量%、セリウム58.0重量%、プラセオジウム4.7重量%、ネオジウム12.6重量%、サマリウム0.2重量%未満、鉄0.2重量%未満、カルシウム0.3重量%、マグネシウム0.1重量%未満を含むものを用いた。

【0050】本実施例のマグネシウム合金において、アルミニウムの含有量は4.5～8.71重量%、カルシウムの含有量は0.1～3重量%の範囲にあり、且つアルミニウムの含有量をa重量%、カルシウムの含有量をb重量%とすると、アルミニウム及びカルシウムの含有量が、下記式(2)の関係を満たすようになっている。

【0051】

【数4】

$$2.03 + 1.33b \leq a \leq 3.51 + 1.33b \quad \dots (2)$$

【0052】尚、式(2)は、式(1)でc=1としたものに相当し、本実施例のサンプル番号1～6のマグネシウム合金は、前記アルミニウム及びカルシウムの含有量が、図1示の太線で囲まれた領域にある。

【0053】次に、前記サンプル番号1～6のマグネシウム合金を用いて、 casting 割れ試験及び強度評価試験を行った。

【0054】まず、 casting 割れ試験は、図4示の鋳型を用い、鋳型温度100℃、 casting 温度700℃でリング状の鋳物を鋳造し、冷却後、リング状の鋳物に発生した割れの長さを測定し、合計の数値で示した。

【0055】前記リング状の鋳物は、図4示のように、基台1上に設置された外型2と内型3との間で鋳造される。外型2は内径R=58mm、厚さd=19mmのリング状であり、内型3は外周面がテーパ状になっていて、上部の外径r1=38mm、下部の外径r2=37.6mmであり、外型2より厚い円盤状となっている。尚、リング状の鋳物の鋳造に当たっては、基台1上にセラミックス粉をスプレーコートして乾燥させた。

【0056】次に、強度評価試験は、250tコールドチャンバーダイカストマシンを用いて金型温度100℃、プランジャー速度1.7～2.5m/秒でダイカスト鋳造を行って直径約20mm、長さ200mmの丸棒を作成し、これから外径12mm、ピッチ1.0mm、平行部30mmのねじ部を有するクリープ試験片及び引張試験片を加工して行った。引張試験は150℃で引張速度0.5m/秒で行った。また、クリープ試験は150℃で50MPaの応力をかけて行い、初期伸びを除いて、100時間後のクリープ伸び量を測定した。

【0057】本実施例のマグネシウム合金の組成、 casting 割れ試験及び強度評価試験の結果を下記表1に示す。

【0058】

【比較例1】次に、ミッシュメタル1重量%、マンガン0.45重量%とし、アルミニウム及びカルシウムの含有量を図1示の太線に囲まれた領域の外部で変量した以外は実施例1と同一にして、サンプル番号7～13のマグネシウム合金を製造し、実施例1と同一の方法で casting 割れ試験及び強度評価試験を行った。本比較例のマグネシウム合金の組成、 casting 割れ試験及び強度評価試験の結果を下記表1に示す。

【0059】

【表1】

サンプル 番号		組成（重量％）				鋳造割れ 長さ （mm）	引張強さ （MPa）	伸び （％）	クリープ 伸び （％）
		C a	R E	M n	A l				
実施例 1	1	0.76	1.00	0.45	4.50	12	248	6.8	0.10
	2	0.90	1.02	0.45	4.70	0	248	6.5	0.10
	3	1.80	1.02	0.45	4.50	15	212	5.7	0.03
	4	1.96	1.00	0.45	5.96	0	239	4.9	0.06
	5	2.95	1.01	0.45	6.00	0	205	3.8	0.03
	6	3.00	1.00	0.46	7.40	0	238	3.1	0.10
比較例 1	7	0.90	1.00	0.45	3.98	61	232	6.5	0.01
	8	0.90	1.01	0.45	5.01	0	255	5.9	0.26
	9	1.80	1.01	0.45	4.00	62	200	5.1	0.01
	10	1.91	1.00	0.45	6.45	0	252	3.7	0.32
	11	2.95	1.00	0.45	5.65	62	196	2.6	0.01
	12	2.96	1.00	0.46	7.92	0	249	1.4	0.38
	13	3.55	1.00	0.45	7.53	0	169	0.7	0.01

RE: 希土類元素 (ミッシュメタル)

【0060】表1から明らかなように、実施例1のマグネシウム合金は、サンプル番号2, 4, 5, 6では鋳造割れが全く無く、サンプル番号1, 3では鋳造割れはあるが僅かであり実用上問題の無い範囲である。しかも、実施例1のマグネシウム合金は、150℃における引張強さが高く、クリープ伸びが低いことから明かなように、優れた耐熱性を備えている。

【0061】これに対して、比較例1のマグネシウム合金は、まず、アルミニウムの含有量が4.5重量%未満のサンプル番号7, 9の合金では鋳造割れが生じている。また、アルミニウムの含有量が4.5～8.71重量%の範囲にあり、カルシウムの含有量が0.1～3重量%の範囲にあるものの、アルミニウムの含有量が式(2)の左辺(2.03+1.33b)より小さいサンプル番号11の合金(図1参照)でも鋳造割れが生じている。

【0062】また、アルミニウムの含有量が4.5～8.71重量%の範囲にあり、カルシウムの含有量が0.1～3重量%の範囲にあるものの、アルミニウムの含有量が式(2)の右辺(3.51+1.33b)より大きなサンプル番号8, 10, 12の合金(図1参照)ではクリープ伸びが大きく、応力がかかる状態では耐熱性が低くなっていることが明らかである。

【0063】また、カルシウムの含有量が3重量%を超えるサンプル番号13の合金では、引張強さが低く、十分な強度が得られないことが明らかである。

【0064】

【実施例2】次に、ミッシュメタル2重量%、マンガン0.45重量%とし、アルミニウム及びカルシウムの含有量を変量した以外は実施例1と同一にして、サンプル

番号14～20のマグネシウム合金を製造した。本実施例のマグネシウム合金において、アルミニウムの含有量は4.5～8.71重量%、カルシウムの含有量は0.1～3重量%の範囲にあり、且つアルミニウムの含有量をa重量%、カルシウムの含有量をb重量%とすると、アルミニウム及びカルシウムの含有量が、下記式(3)の関係を満たすようになっている。

【0065】

【数5】

$$240 + 1.33b \leq a \leq 425 + 1.33b \quad \dots (3)$$

【0066】尚、式(3)は、式(1)でc=2としたものに相当し、本実施例のサンプル番号14～20のマグネシウム合金は、前記アルミニウム及びカルシウムの含有量が、図2示の太線で囲まれた領域にある。

【0067】次に、前記サンプル番号14～20のマグネシウム合金を用いて、実施例1と同一の方法で鋳造割れ試験及び強度評価試験を行った。本実施例のマグネシウム合金の組成、鋳造割れ試験及び強度評価試験の結果を下記表2に示す。

【0068】

【比較例2】次に、ミッシュメタル2重量%、マンガン0.45重量%とし、アルミニウム及びカルシウムの含有量を図2示の太線に囲まれた領域の外で変量した以外は実施例1と同一にして、サンプル番号21～27のマグネシウム合金を製造し、実施例1と同一の方法で鋳造割れ試験及び強度評価試験を行った。本比較例のマグネシウム合金の組成、鋳造割れ試験及び強度評価試験の結果を下記表2に示す。

【0069】



【表2】

サンプル 番号		組成（重量％）				鑄造割れ 長さ （mm）	引張強さ （MPa）	伸び （％）	クリープ 伸び （％）
		C a	R E	M n	A l				
実施例 2	1 4	0.50	2.00	0.45	4.50	10	241	6.9	0.03
	1 5	0.90	2.00	0.45	4.50	12	226	6.5	0.03
	1 6	0.90	1.96	0.47	5.32	0	245	6.0	0.07
	1 7	1.81	2.00	0.45	4.85	0	202	5.4	0.03
	1 8	1.86	2.00	0.45	6.62	0	241	4.4	0.08
	1 9	2.99	1.96	0.45	6.47	0	196	3.4	0.03
	2 0	3.00	2.00	0.45	8.20	0	237	2.5	0.09
比較例 2	2 1	0.90	2.00	0.45	4.00	57	215	6.3	0.01
	2 2	0.95	2.00	0.45	5.95	0	258	5.2	0.35
	2 3	1.95	2.00	0.45	4.60	60	191	4.4	0.01
	2 4	1.91	2.00	0.45	7.00	0	248	3.2	0.20
	2 5	2.96	1.95	0.47	5.95	60	185	2.2	0.01
	2 6	2.99	2.00	0.46	8.70	0	248	1.5	0.37
	2 7	3.53	2.00	0.47	8.00	0	163	0.3	0.01

RE: 希土類元素 (ミッシュメタル)

【0070】表2から明らかなように、実施例2のマグネシウム合金は、サンプル番号16～20では鑄造割れが全く無く、サンプル番号14、15では鑄造割れはあるが僅かであり実用上問題の無い範囲である。しかも、実施例2のマグネシウム合金は、150℃における引張強さが高く、クリープ伸びが低いことから明かなように、優れた耐熱性を備えている。

【0071】これに対して、比較例2のマグネシウム合金は、まず、アルミニウムの含有量が4.5重量%未満のサンプル番号21の合金では鑄造割れが生じている。また、アルミニウムの含有量が4.5～8.71重量%の範囲にあり、カルシウムの含有量が0.1～3重量%の範囲にあるものの、アルミニウムの含有量が式(3)の左辺(2.40+1.33b)より小さいサンプル番号23、25の合金(図2参照)でも鑄造割れが生じている。

【0072】また、アルミニウムの含有量が4.5～8.71重量%の範囲にあり、カルシウムの含有量が0.1～3重量%の範囲にあるものの、アルミニウムの含有量が式(3)の右辺(4.25+1.33b)より大きなサンプル番号22、24、26の合金(図2参照)ではクリープ伸びが大きく、応力がかかる状態では耐熱性が低くなっていることが明かである。

【0073】また、カルシウムの含有量が3重量%を超えるサンプル番号27の合金では、引張強さが低く、十分な強度が得られないことが明かである。

【0074】

【実施例3】次に、ミッシュメタル3重量%、マンガン

0.45重量%とし、アルミニウム及びカルシウムの含有量を変量した以外は実施例1と同一にして、サンプル番号28～34のマグネシウム合金を製造した。本実施例のマグネシウム合金において、アルミニウムの含有量は4.5～8.71重量%、カルシウムの含有量は0.1～3重量%の範囲にあり、且つアルミニウムの含有量をa重量%、カルシウムの含有量をb重量%とすると、アルミニウム及びカルシウムの含有量が、下記式(4)の関係を満たすようになっている。

【0075】

【数6】

$$2.77 + 1.33b \leq a \leq 4.99 + 1.33b \quad \dots (4)$$

【0076】尚、式(4)は、式(1)でc=3としたものに相当し、本実施例のサンプル番号28～34のマグネシウム合金は、前記アルミニウム及びカルシウムの含有量が、図3示の太線で囲まれた領域にある。

【0077】次に、前記サンプル番号28～34のマグネシウム合金を用いて、実施例1と同一の方法で鑄造割れ試験及び強度評価試験を行った。本実施例のマグネシウム合金の組成、鑄造割れ試験及び強度評価試験の結果を下記表3に示す。

【0078】

【比較例3】次に、ミッシュメタル3重量%、マンガン0.45重量%とし、アルミニウム及びカルシウムの含有量を図3示の太線で囲まれた領域の外側で変量した以外は実施例1と同一にして、サンプル番号35～41のマグネシウム合金を製造し、実施例1と同一の方法で鑄

造割れ試験及び強度評価試験を行った。本比較例のマグネシウム合金の組成、鑄造割れ試験及び強度評価試験の結果を下記表3に示す。

【0079】

【表3】

サンプル 番号		組成 (重量%)				鑄造割れ 長さ (mm)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	クリープ 伸び (%)
		C a	R E	M n	A l				
実施例 3	2 8	0.50	3.00	0.46	4.50	12	223	6.7	0.03
	2 9	0.95	2.95	0.45	4.50	15	207	6.2	0.03
	3 0	0.97	3.00	0.45	6.00	0	241	5.4	0.03
	3 1	1.90	3.00	0.47	5.31	0	191	4.8	0.03
	3 2	1.95	2.96	0.45	7.48	0	241	3.7	0.07
	3 3	2.95	3.00	0.45	6.70	0	190	3.1	0.03
	3 4	3.00	3.00	0.45	8.71	0	231	2.0	0.03
比較例 3	3 5	0.91	2.95	0.45	4.00	59	196	6.0	0.01
	3 6	0.90	3.00	0.45	6.45	0	254	4.8	0.24
	3 7	1.85	2.97	0.46	5.00	58	186	4.1	0.03
	3 8	1.90	3.00	0.45	7.90	0	252	2.6	0.31
	3 9	2.95	3.00	0.45	6.39	60	178	1.8	0.03
	4 0	2.96	3.00	0.45	9.20	0	244	1.4	0.25
	4 1	3.50	3.00	0.45	8.22	0	161	0.3	0.03

RE: 希土類元素 (ミッシュメタル)

【0080】表3から明らかなように、実施例3のマグネシウム合金は、サンプル番号30～34では鑄造割れが全く無く、サンプル番号28、29では鑄造割れはあるが僅かであり実用上問題の無い範囲である。しかも、実施例3のマグネシウム合金は、150℃における引張強さが高く、クリープ伸びが低いことから明かなように、優れた耐熱性を備えている。

【0081】これに対して、比較例3のマグネシウム合金は、まず、アルミニウムの含有量が4.5重量%未満のサンプル番号35の合金では鑄造割れが生じている。また、アルミニウムの含有量が4.5～8.71重量%の範囲にあり、カルシウムの含有量が0.1～3重量%の範囲にあるものの、アルミニウムの含有量が式(4)の左辺(2.77+1.33b)より小さいサンプル番号37、39の合金(図3参照)でも鑄造割れが生じている。

【0082】また、アルミニウムの含有量が式(3)の右辺(4.99+1.33b)より大きなサンプル番号36、38、40の合金(図3参照)ではクリープ伸びが大きく、応力がかかる状態では耐熱性が低くなっていることが明らかである。

【0083】また、カルシウムの含有量が3重量%を超えるサンプル番号41の合金では、引張強さが低く、十分な強度が得られないことが明らかである。

【0084】

【実施例4】次に、ミッシュメタル2重量%、アルミニ

ウムの含有量を5重量%、カルシウムの含有量を1.8重量%とし、マンガンの含有量を0.2～1.0重量%の範囲で変量した以外は実施例1と同一にして、サンプル番号42～44のマグネシウム合金を製造した。

【0085】本実施例のマグネシウム合金において、アルミニウム及びカルシウムの含有量は、アルミニウムの含有量をa重量%、カルシウムの含有量をb重量%とするとき、下記式(3)の関係を満たすようになっている。

【0086】

【数7】

$$240 + 1.33b \leq a \leq 425 + 1.33b \quad \dots (3)$$

【0087】式(3)は、前述のように式(1)でc=2としたものに相当する。

【0088】次に、前記サンプル番号42～44のマグネシウム合金を用いて、実施例1と同一の方法で鑄造割れ試験及び強度評価試験を行った。本実施例のマグネシウム合金の組成、鑄造割れ試験及び強度評価試験の結果を下記表4に示す。

【0089】

【比較例4】次に、ミッシュメタル2重量%、アルミニウムの含有量を5重量%、カルシウムの含有量を1.9重量%とし、マンガンの含有量を0.2～1.0重量%の範囲外で変量した以外は実施例1と同一にして、サンプル番号45～47のマグネシウム合金を製造し、実施

例1と同一の方法で鑄造割れ試験及び強度評価試験を行った。本比較例のマグネシウム合金の組成、鑄造割れ試験及び強度評価試験の結果を下記表4に示す。

【0090】

【表4】

サンプル 番号		組成 (重量%)				鑄造割れ 長さ (mm)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	クリープ 伸び (%)
		C a	R E	M n	A l				
実施 例	4 2	1.80	1.99	0.20	5.00	0	205	5.3	0.03
	4 3	1.81	2.00	0.70	5.05	0	205	5.3	0.02
	4 4	1.80	1.95	1.00	5.00	10	196	2.7	0.03
比較 例	4 5	0.90	1.99	0.00	5.00	0	201	4.3	0.17
	4 6	0.91	2.00	0.10	5.05	0	202	4.2	0.16
	4 7	1.90	2.00	1.30	5.05	0	169	0.6	0.03

RE: 希土類元素 (ミッシュメタル)

【0091】表4から明らかなように、マンガンの含有量が0.2～1.0重量%の範囲にある実施例4のマグネシウム合金では、サンプル番号42、43では鑄造割れが全く無く、サンプル番号44では鑄造割れはあるが僅かであり実用上問題の無い範囲である。しかも、実施例4のマグネシウム合金は、150℃における引張強さが高く、クリープ伸びが低いことから明かなように、優れた耐熱性を備えている。

【0092】これに対して、マンガンの含有量が0.2～1.0重量%の範囲外にある比較例4のマグネシウム合金では、鑄造割れは実施例4のマグネシウム合金と同様に低減されているものの、マンガンの含有量が0.2重量%未満であるサンプル番号45、46の合金ではクリープ伸びが実施例4のマグネシウム合金より大きく、マンガンの含有量が1.0重量%より多いサンプル番号47の合金では引張強さが実施例4のマグネシウム合金

より小さく、いずれも耐熱性の点で不十分であることが明らかである。

【0093】

【比較例5】次に、マンガンの含有量を0.45重量%とし、カルシウムの含有量を1.8～1.9重量%の範囲で、アルミニウムの含有量を4.5～7.9重量%の範囲で変量すると共に、ミッシュメタルの含有量を1.0～3.0重量%の範囲外で変量した以外は実施例1と同一にして、サンプル番号48～50のマグネシウム合金を製造し、実施例1と同一の方法で鑄造割れ試験及び強度評価試験を行った。本比較例のマグネシウム合金の組成、鑄造割れ試験及び強度評価試験の結果を下記表5に示す。

【0094】

【表5】

サンプル 番号		組成（重量％）				鑄造割れ 長さ （mm）	引張強さ （MPa）	伸び （％）	クリープ 伸び （％）
		C a	R E	M n	A l				
比較 例	4 8	1.80	0.50	0.45	4.50	0	220	5.0	0.38
	4 9	1.90	4.00	0.45	7.90	28	234	2.4	0.01
	5 0	1.90	6.07	0.45	7.90	55	177	0.7	0.01

RE: 希土類元素 (ミッシュメタル)

【0095】表5から明らかなように、希土類元素であるミッシュメタルの含有量が1.0重量%未満のサンプル番号48の合金では鑄造割れは生じないものの、クリープ伸びが大きくなっている。また、ミッシュメタルの含有量が3.0重量%より多いサンプル番号49、50の合金では鑄造割れが生じている。

【0096】次に、本発明の第2の実施形態のマグネシウム合金について説明する。

【0097】本実施形態のマグネシウム合金は、全量に対して、アルミニウム4.5～6.0重量%、カルシウム1.2～2.2重量%、希土類元素としてミッシュメ

タル1.0～3.0重量%、マンガン0.2～1重量%を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなる組成またはアルミニウム4.5～6.0重量%、カルシウム1.2～2.2重量%、希土類元素1.0～3.0重量%、マンガン0.2～1重量%、亜鉛0.5重量%以下を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなる組成で、ダイカスト鑄造により得られるものである。

【0098】アルミニウムの含有量が4.5重量%未満のときには、アルミニウム-カルシウム系化合物及びアルミニウム-希土類元素系化合物の形成が不足し、共晶

相のマグネシウム-希土類元素系化合物やマグネシウム-カルシウム系化合物が層状に形成される。また、アルミニウムの含有量が6.0重量%を超えるときには、希土類元素またはカルシウムと結合しない過剰のアルミニウムが低融点の結晶相である $\beta$  ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) となり、該結晶相が厚く形成される。

【0099】カルシウムの含有量が1.2重量%未満のときには、前記アルミニウム-希土類元素系化合物を球状化する効果が十分に得られず、前記アルミニウム-カルシウム系化合物がデンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒を十分に被覆することができない。また、カルシウムの含有量が2.2重量%を超えるときには共晶相を生成するので、得られたマグネシウム合金が脆くなる。

【0100】希土類元素の含有量が1.0重量%未満のときには、デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界に晶出するアルミニウム-希土類元素系化合物の絶対量が不足し、残存締結軸力を向上させる効果を得ることができない。また、希土類元素の含有量が3.0重量%を超えるときには、アルミニウム：希土類元素の組成比が2：1であるようなアルミニウム-希土類元素系化合物が初晶として粗大に生成し、得られたマグネシウム合金が非常に脆くなる。

【0101】本実施形態のマグネシウム合金は、前記第1の実施形態と同様に、全量に対して0.2～1重量%の範囲でマンガンを含んでいてもよい。

【0102】また、本実施形態のマグネシウム合金は、マトリックスに固溶できる範囲の亜鉛を含んでいてもよい。亜鉛は、アルミニウムと同様に固溶強化元素である。しかし、亜鉛は、希土類元素、カルシウムとも結合しやすく、亜鉛-希土類元素系化合物、アルミニウム-亜鉛-希土類元素系化合物、亜鉛-カルシウム系化合物、アルミニウム-亜鉛-カルシウム系化合物が生成し、このような亜鉛を含む化合物が粒界に晶出すると、得られたマグネシウム合金の残存締結軸力が低減する傾向がある。従って、本実施形態のマグネシウム合金は、亜鉛を含むときには亜鉛がマトリックスに固溶できる範囲である0.5重量%以下とする。

【0103】尚、本実施形態では前記ミッシュメタルとして、前記第1の実施形態に使用したものと同一のものをを用いる。

【0104】本実施形態では、前記組成でダイカスト製造することにより、合金組織中のデンドライトまたは $\alpha$

結晶粒の全面を被覆するアルミニウム-カルシウム系化合物と、デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒の粒界に晶出した球形粒子状のアルミニウム-希土類元素系化合物とを含むマグネシウム合金が得られる。

【0105】次に、全量に対して、アルミニウム5.0重量%、カルシウム1.8重量%、希土類元素としてミッシュメタル2.0重量%、マンガン0.3重量%を含み、残部がマグネシウムと不可避の不純物とからなり、ダイカスト鑄造により得られたマグネシウム合金を例に、本実施形態のマグネシウム合金の組織を観察した結果について説明する。

【0106】前記マグネシウム合金の組織は、光学顕微鏡では希土類元素とカルシウム系化合物との分離が困難であるので、走査型電子顕微鏡による組成像で1000倍及び5000倍の写真を得て、この電子顕微鏡写真により観察した。1000倍の電子顕微鏡写真を図5に、また5000倍の電子顕微鏡写真を図6に示す。

【0107】図5及び図6示のマグネシウム合金の組織では、図6を模写した図7に示すように、デンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界にデンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒4の全面を被覆する層状のアルミニウム-カルシウム系化合物5が生成し、化合物5内にさらに0.1～1 $\mu m$ の範囲の球形粒子状のアルミニウム-希土類元素系化合物6が晶出していることが明らかである。

【0108】次に、前記マグネシウム合金の組織を機械研磨スライスしたのち直径3mmの円板状に打ち抜き、この円板を耐水研磨紙で#1500まで研磨し、さらに電解研磨で薄膜としたものを試料として、透過型電子顕微鏡により75000倍の写真を得た。この電子顕微鏡写真を図8に示す。

【0109】図8示のマグネシウム合金の組織では、図8を模写した図9に示すように、デンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒4を、0.1～1 $\mu m$ の範囲の厚さで被覆する層状のアルミニウム-カルシウム系化合物5が生成していることが明らかである。

【0110】次に、図5乃至図9示のマグネシウム合金の組織の各部の組成をエネルギー分散型X線分光法により推定した結果を下記表6に示す。尚、前記エネルギー分散型X線分光法において、希土類元素はミッシュメタルの約60重量%を占めるセリウムで検出した。

【0111】

【表6】

	Mg	Al	Ca	RE
デンライトまたは α結晶粒界	—	66.67	33.33	—
Al-Ca 系化合物 5 (薄い層状)	21.13	51.51	26.55	0.81
Al-RE 系化合物 6 (球形粒子状)	—	78.4	6.77	14.82

RE：希土類元素（ミッシュメタル）

【0112】表6から、デンライトまたはα結晶粒4を被覆する層状のアルミニウム-カルシウム系化合物5は、アルミニウムとカルシウムとを主成分とすることが明らかである。また、デンライトセルまたはα結晶粒界に晶出している球形粒子状のアルミニウム-希土類元素系化合物6は、アルミニウムと希土類元素とを主成分とし、カルシウムを含むことが明らかである。

【0113】尚、前記エネルギー分散型X線分光法において、アルミニウム-カルシウム系化合物5がマグネシウムを含んでいるのは、マトリックスのマグネシウムが不可避免的に検出されることによるものである。

【0114】本実施形態のマグネシウム合金は、前記構成の結晶組織により、高温及び高負荷の環境下で大きな変形抵抗が得られるので、例えば、エンジンまわりのカバー、ケース部品等に用い、ボルトで締結した際に、高温及び高負荷の環境下で優れた残存締結軸力を得ることができる。次に、本実施形態に従うマグネシウム合金の実施例及びその比較例を示す。

【0115】

【実施例5】本実施例では、純度99.98%のマグネシウム、純度99.9%のアルミニウム、希土類元素として純度99.9%のミッシュメタル、純度99.8%のカルシウム及び3重量%のマンガンを含むマグネシウム合金を用い、全量に対するアルミニウムの含有量を4.5～6.0重量%の範囲で、希土類元素の含有量を1.0～3.0重量%の範囲で、カルシウムの含有量を1.2～2.2重量%の範囲で、マンガンの含有量を0.2～1.0重量%の範囲で、亜鉛の含有量を0.5重量%以下の範囲でそれぞれ変量し、サンプル番号51～60の組成とし、各組成の合金材料約50kgを250tコールドチャンバーダイカストマシンにより、50mm×100mm×15mmの厚板を鋳造した。尚、前記ミッシュメタルとして、ランタン23.7重量%、セリウム58.0重量%、プラセオジウム4.7重量%、ネオジウム12.6重量%、サマリウム0.2重量%未満を含むものを用いた。

【0116】次に、サンプル番号51～60の各合金について、それぞれ前記形状の厚板を30mm×30mm×12mmの大きさの2枚の板に加工し、その1枚に直径6mmの貫通孔を穿設して図10示のフランジ材7とすると共に、もう1枚にねじ山の直径6mm、ピッチ

1.0mmのねじ加工を施してナット材8とした。フランジ材7及びナット材8をM6ボルト9で約1250kgfの荷重（初期軸力）で締結した。

【0117】次に、ボルト9で前記のように締結されたフランジ材7及びナット材8を、150℃のマッフル炉中で400時間加熱処理したのち、炉から取り出して空冷した。次いで、20℃の恒温室内で、ボルト伸びをダイヤルゲージ10にて測定し、予め作成しておいた検量線から、400時間後の軸力を算出した。そして、前記初期軸力と比較して、次式により軸力保持率（%）を算出した。

【0118】軸力保持率（%）＝（400時間後の軸力／初期軸力）×100

尚、前記検量線は、前記のようにフランジ材7及びナット材8を締結したボルト9に、25tオートグラフにより荷重をかけながら、ボルト伸びをダイヤルゲージ10にて測定し、荷重に対してボルト伸びをプロットすることにより作成した。サンプル番号51～60の各合金について、それぞれの組成及び軸力保持率を下記表7に示す。

【0119】

【比較例6】次に、全量に対するアルミニウムの含有量を4.5～6.0重量%の範囲外とした以外は実施例5と全く同一にして、サンプル番号61～62の組成のマグネシウム合金の厚板をダイカスト鋳造した。

【0120】また、全量に対する希土類元素の含有量を1.0～3.0重量%の範囲外とした以外は実施例5と全く同一にして、サンプル番号63～64の組成のマグネシウム合金の厚板をダイカスト鋳造した。

【0121】また、全量に対するカルシウムの含有量を1.2～2.2重量%の範囲外とした以外は実施例5と全く同一にして、サンプル番号65～66の組成のマグネシウム合金の厚板をダイカスト鋳造した。

【0122】また、全量に対する亜鉛の含有量を0.5重量%を超える量とした以外は実施例5と全く同一にして、サンプル番号67の組成のマグネシウム合金の厚板をダイカスト鋳造した。

【0123】次に、サンプル番号61～67の各合金について、実施例5と全く同一にして、軸力保持率（%）を算出した。サンプル番号51～60の各合金について、それぞれの組成及び軸力保持率を下記表7に示す。

【0124】

【表7】

サンプル 番号		組成 (重量%)					軸力保持率 (%)
		Al	RE	Ca	Mn	Zn	
実施例 5	5 1	4.50	1.01	1.20	0.30	—	6 5
	5 2	5.35	1.05	1.92	0.29	—	6 7
	5 3	5.95	1.02	2.20	0.32	—	6 7
	5 4	4.50	1.96	1.20	0.30	—	6 8
	5 5	5.55	1.95	1.71	0.28	—	7 0
	5 6	5.98	1.93	2.16	0.31	—	7 0
	5 7	4.50	2.95	1.20	0.27	—	6 8
	5 8	5.59	2.99	1.71	0.30	—	7 0
	5 9	6.00	2.96	2.20	0.30	—	7 0
	6 0	5.53	2.01	1.70	0.33	0.5	6 5
比較例 6	6 1	3.95	1.98	1.72	0.28	—	—
	6 2	6.65	1.95	1.75	0.30	—	4 2
	6 3	4.50	0.50	1.80	0.27	—	3 5
	6 4	5.55	4.52	1.70	0.29	—	—
	6 5	5.52	1.95	0.65	0.33	—	3 8
	6 6	5.50	1.95	2.79	0.30	—	—
	6 7	5.50	2.02	1.80	0.30	1.2	2 7

RE: 希土類元素 (ミッシュメタル)

【0125】表7から、実施例5のマグネシウム合金は、いずれも軸力保持率が65～70%であり、高温及び高負荷の環境下でアルミニウム合金ADC12材と略同等の優れた残存締結軸力を有することが明らかである。一方、アルミニウム、希土類元素、カルシウムまたは亜鉛の含有量が本発明の範囲外である比較例6のマグネシウム合金は、いずれも軸力保持率が42%以下と低いばかりか、サンプル番号61、64、66の各合金では高温及び高負荷の環境下で亀裂が生じ、軸力保持率を測定することができなかった。

【0126】次に、サンプル番号61及び65のマグネシウム合金の組織を観察した結果について説明する。

【0127】まず、前記サンプル番号61のマグネシウム合金の組織は、走査型電子顕微鏡による組成像で1000倍及び5000倍の写真を得て、この電子顕微鏡写真により観察した。1000倍の電子顕微鏡写真を図11に、また5000倍の電子顕微鏡写真を図12に示す。

【0128】図11及び図12示のマグネシウム合金の組織では、アルミニウムの含有量が少ないために、図12を模写した図13に示すように、デンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒4の粒界であるデンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界に、共晶11が多く晶出していることが明らかであ

る。

【0129】次に、前記サンプル番号65のマグネシウム合金の組織は、走査型電子顕微鏡による組成像で1000倍及び5000倍の写真を得て、この電子顕微鏡写真により観察した。1000倍の電子顕微鏡写真を図14に、また5000倍の電子顕微鏡写真を図15に示す。

【0130】図14及び図15示のマグネシウム合金の組織では、カルシウムの含有量が少ないために、図15を模写した図16に示すように、デンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒4の粒界であるデンドライトセルまたは $\alpha$ 結晶粒界に晶出しているアルミニウム-希土類元素系化合物6が球状化していないことが明らかである。

【0131】次に、前記マグネシウム合金の組織を機械研磨スライスしたのち直径3mmの円板状に打ち抜き、この円板を耐水研磨紙で#1500まで研磨し、さらに電解研磨で薄膜としたものを試料として、透過型電子顕微鏡により75000倍の写真を得た。この電子顕微鏡写真を図17に示す。

【0132】図17示のマグネシウム合金の組織では、カルシウムの含有量が少ないために、図17を模写した図18に示すように、層状のアルミニウム-カルシウム系化合物5によるデンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒4の被覆が不完全であることが明らかである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施態様のマグネシウム合金において希土類元素の含有量を1.0重量%にしたときのカルシウムの含有量に対するアルミニウムの含有量の範囲を示すグラフ。

【図2】本発明の第1の実施態様のマグネシウム合金において希土類元素の含有量を2.0重量%にしたときのカルシウムの含有量に対するアルミニウムの含有量の範囲を示すグラフ。

【図3】本発明の第1の実施態様のマグネシウム合金において希土類元素の含有量を3.0重量%にしたときのカルシウムの含有量に対するアルミニウムの含有量の範囲を示すグラフ。

【図4】鋳造割れの測定に用いるリングテスト用鋳型の断面図。

【図5】本発明の第2の実施態様のマグネシウム合金の金属組織の電子顕微鏡写真。

【図6】本発明の第2の実施態様のマグネシウム合金の金属組織の電子顕微鏡写真。

【図7】図6の電子顕微鏡写真の模写図。

【図8】本発明の第2の実施態様のマグネシウム合金の金属組織の電子顕微鏡写真。

【図9】図8の電子顕微鏡写真の模写図。

【図10】軸力の測定方法を示す説明的断面図。

【図11】比較例6のマグネシウム合金の金属組織の電子顕微鏡写真。

【図12】比較例6のマグネシウム合金の金属組織の電子顕微鏡写真。

【図13】図12の電子顕微鏡写真の模写図。

【図14】比較例6のマグネシウム合金の金属組織の電子顕微鏡写真。

【図15】比較例6のマグネシウム合金の金属組織の電子顕微鏡写真。

【図16】図15の電子顕微鏡写真の模写図。

【図17】比較例6のマグネシウム合金の金属組織の電子顕微鏡写真。

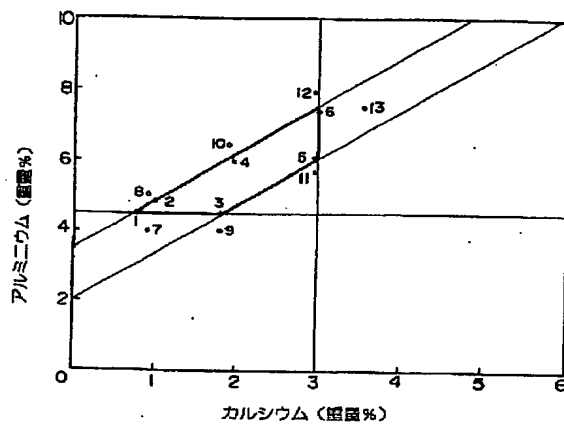
【図18】図17の電子顕微鏡写真の模写図。

【符号の説明】

1…基台、 2…外型、 3…内型、 4…デンドライトまたは $\alpha$ 結晶粒、 5…アルミニウム－カルシウム系化合物、 6…アルミニウム－希土類元素系化合物。

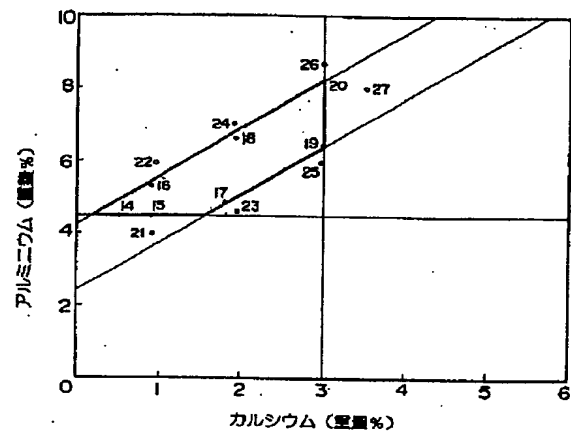
【図1】

FIG. 1



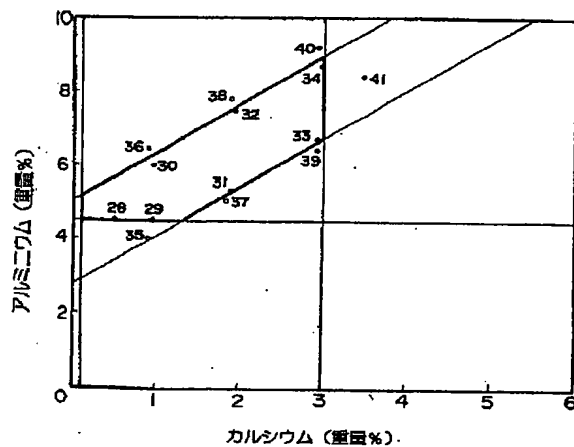
【図2】

FIG. 2



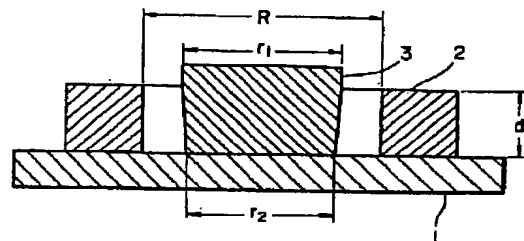
【図3】

FIG. 3



【図4】

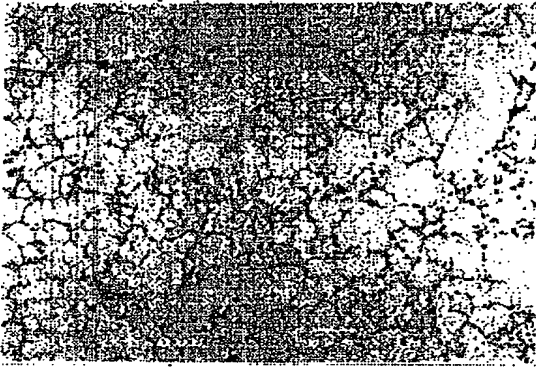
FIG. 4



【図5】

FIG. 5

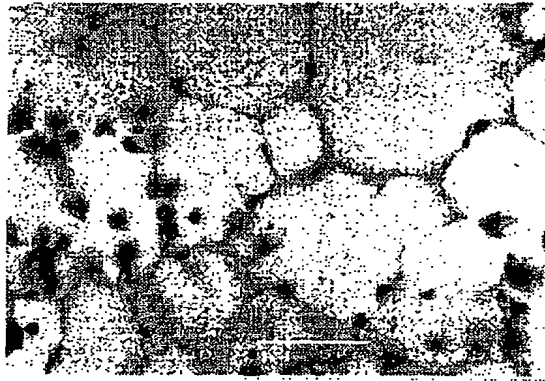
図面代用写真



【図6】

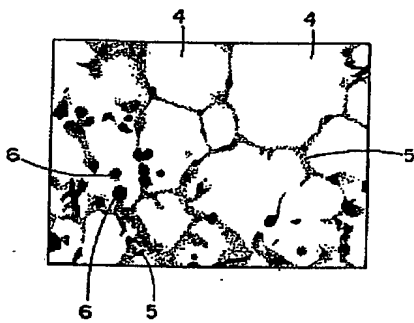
図面代用写真

FIG. 6



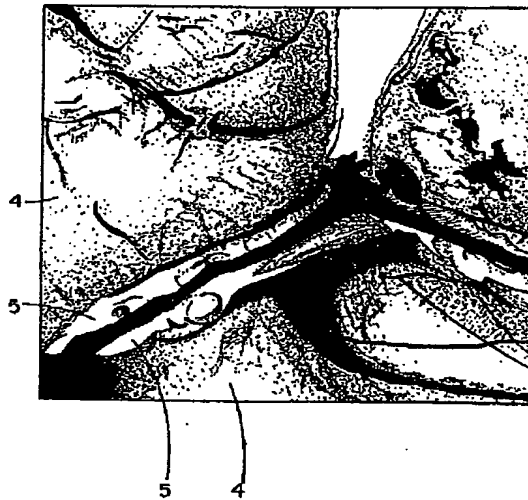
【図7】

FIG. 7



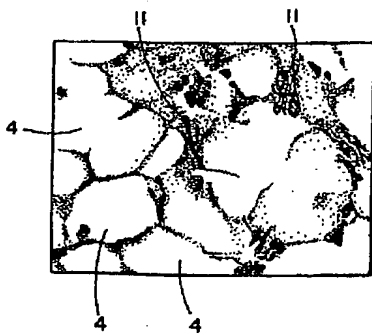
【図9】

FIG. 9



【図13】

FIG. 13





【図8】

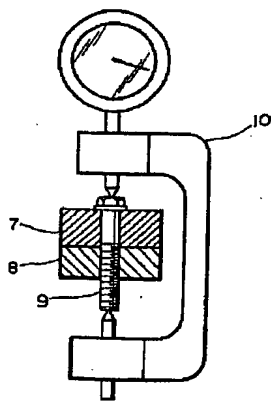
FIG. 8

図面代用写真



【図10】

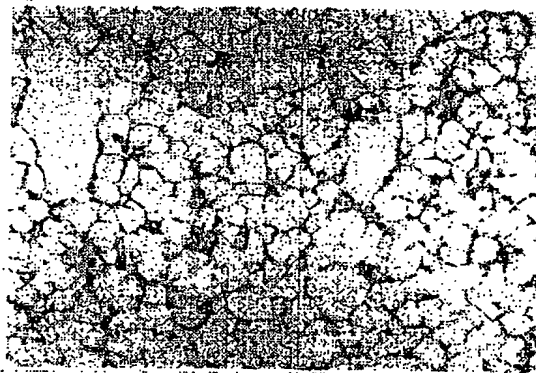
FIG. 10



【図11】

FIG. 11

図面代用写真



【図12】

図面代用写真

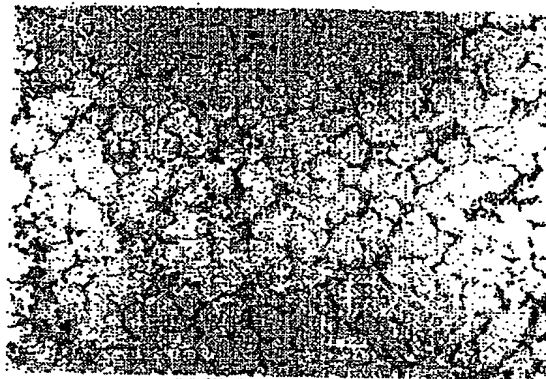
FIG. 12



【図14】

FIG. 14

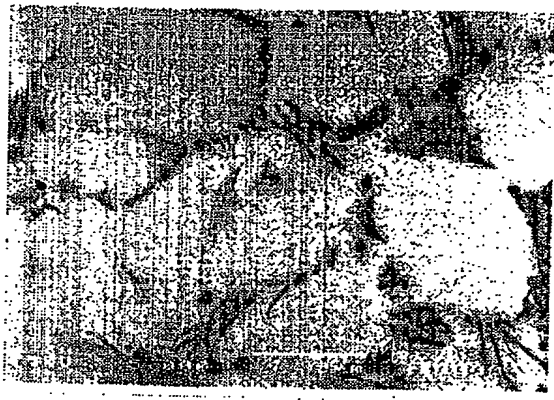
図面代用写真



【図15】

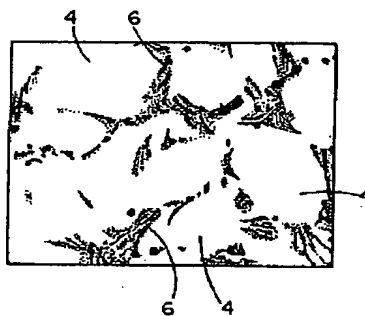
図面代用写真

FIG. 15



【図16】

FIG. 16



【図17】

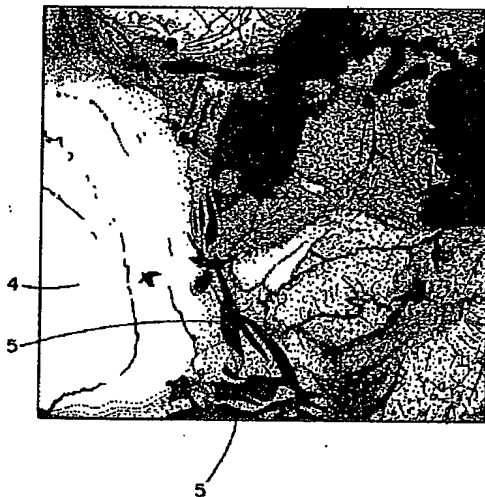
FIG. 17

図面代用写真



【図18】

FIG. 18



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平7-278717 (J P, A)  
特開 平9-271919 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)  
C22C 23/00 - 23/06